

Original document

## ABC triblock methacrylate polymers

Publication number: JP7503990 (T)

Publication date: 1995-04-27

Inventor(s):

Applicant(s):

Classification:


- international: C08F293/00; C08F297/00; C08F297/02; C08L53/00; C08F293/00; C08F297/00; C08L53/00; (IPC1-7): C08F293/00; C08F297/02


- European: C08F293/00B; C08L53/00


Application number: JP19930514901 19930212


Priority number (s): WO1993US01277 19930212; US19920838165 19920220


Also published as:

 US5219945 (A)

 WO9317057 (A1)

 EP0626977 (A1)

 EP0626977 (B1)

 DE69312057 (T2)

[View INPADOC patent family](#)

[View list of citing documents](#)

Abstract not available for JP 7503990 (T)

Abstract of corresponding document: **US 5219945 (A)**

[Translate this text](#)

This application discloses linear methacrylic ABC triblock polymers in which the composition of each of the three blocks is different and wherein at least one of the blocks is hydrophobic and at least one of the blocks is hydrophilic.

The EPO does not accept any responsibility for the accuracy of data and information originating from other authorities than the EPO; in particular, the EPO does not guarantee that they are complete, up-to-date or fit for specific purposes. Description not available for **JP 7503990 (T)**

Description of corresponding document: **US 5219945 (A)**

[Translate this text](#)

### BACKGROUND OF THE INVENTION

This application discloses a linear methacrylic ABC triblock polymer, having at least one hydrophobic block and one hydrophilic block, in which the composition of each of the three blocks is different.

A variety of ABC triblock polymers, in which the chemical constitution of each polymeric block differs from the other two, have been described in the literature. Generally, they have been prepared by anionic polymerization. The ABC triblock polymers of the art have been found to be useful as elastomeric materials, for example in design of automobile bumpers. Some of these ABC triblock polymers contain a hydrophilic block but, of these, none are prepared exclusively with methacrylates.

Int. Application No. PCT/Fr90/00514, published on Jan. 24, 1991 as WO 91/00874 (same as European Patent Application EP 408429, Jan. 16, 1991), discloses triblock ABC copolymers wherein A and C can be an acrylic, vinyl aromatic, methacrylic, or maleimide block, where B is an acrylic, vinyl aromatic or methacrylic block, and where at least one of A and C is selected from a different class from that of the B block. Thus, all three blocks cannot be methacrylic.

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11)特許出願公表番号

特表平7-503990

第3部門第3区分

(43)公表日 平成7年(1995)4月27日

(51)Int.Cl. <sup>9</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I
C 0 8 F 293/00	M R C	7308-4 J	
297/02	M R D	7308-4 J	

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 10 頁)

(21)出願番号	特願平6-514901	(71)出願人	イー・アイ・デュボン・ドウ・ヌムール・アンド・カンパニー
(86) (22)出願日	平成5年(1993)2月12日		アメリカ合衆国デラウェア州19898ウイル
(85)翻訳文提出日	平成6年(1994)8月19日		ミントン・マーケットストリート1007
(86)国際出願番号	P C T / U S 9 3 / 0 1 2 7 7	(72)発明者	デイツカー, アイラ・バーナード
(87)国際公開番号	W O 9 3 / 1 7 0 5 7		アメリカ合衆国デラウェア州19810ウイル
(87)国際公開日	平成5年(1993)9月2日		ミントン・ジェフリーロード1016
(31)優先権主張番号	8 3 8 , 1 6 5	(72)発明者	ハートラー, ウォルター・レイモンド
(32)優先日	1992年2月20日		アメリカ合衆国ペンシルベニア州19348ケ
(33)優先権主張国	米国 (U S)		ネツトスクエア・パーカーズビルロード
(81)指定国	EP (A T, B E, C H, D E, D K, E S, F R, G B, G R, I E, I T, L U, M C, N L, P T, S E), J P		1375
		(74)代理人	弁理士 小田島 平吉 (外1名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ABCトリブロックメタクリレートポリマー

(57)【要約】

本発明は、3つのブロックの各々の組成が異なりそして該ブロックの少なくとも1つが疎水性であり且つ該ブロックの少なくとも1つが親水性である線状メタクリルABCトリブロックポリマーを開示する。

## 請求の範囲

1. 3つのブロックの各々の組成が異なり、そして少なくとも1つの親水性ブロックと少なくとも1つの疎水性ブロックを有する、線状メタクリルABCトリブロックポリマー。

2. "B"ブロックは、有意な量の"A"及び"C"ブロックの成分を含有していない、請求の範囲1に記載のメタクリルABCトリブロックポリマー。

3. 該ブロックの2つ又は3つのすべてが相互に非混和性である、請求の範囲2に記載のメタクリルABCトリブロックポリマー。

4. A及びCブロックが親水性であり、Bブロックが疎水性であるか、又はBブロックが親水性であり、A及びCブロックが疎水性である、請求の範囲1又は2に記載のメタクリルABCトリブロックポリマー。

5. A及びCブロックが剛性においてBブロックと異なる、請求の範囲1又は2に記載のメタクリルABCトリブロックポリマー。

6. A及びCブロックが、ガラス転移温度においてBブロックと異なる、請求の範囲1又は2に記載のメタクリルABCトリブロックポリマー。

7. A及びCブロックが極性においてBブロックと異なる、請求の範囲1又は2に記載のメタクリルABCトリブロックポリマー。

8. ブロックの各々が、メタクリルホモポリマー又はその塩又は線状メタクリルランダムコポリマー又はその塩を含んで成る、請求の範囲1に記載のメタクリルABCトリブロックポリマー。

9. トリブロックポリマーを構成するのに使用することができるモノ

ニルエチルメタクリレート-*h*-エトキシトリエチレングリコールメタクリレート)、ポリ(メタクリル酸-*h*-2-フェニルエチルメタクリレート-*h*-メトキシポリエチレングリコールメタクリレート)及びポリ(メタクリル酸-*c*-*o*-メチルメタクリレート-*h*-2-フェニルエチルメタクリレート-*h*-エトキシトリエチレングリコールメタクリレート)、ポリ-*o*-2-*h*-ヒドロキシエチルイソブチレート(メトキシポリエチレングリコール4.0メタクリレート)-*h*-2-フェニルエチルメタクリレート-*h*-エトキシトリエチレングリコールメタクリレート)、ポリ(メタクリル酸-*h*-2-フェニルエチルメタクリレート-*h*-2-ヒドロキシエチルメタクリレート)、ポリ(メタクリル酸-*h*-2-フェニルエチルメタクリレート-*h*-2-エトキシエチルメタクリレート)、ポリ(メタクリル酸-*h*-ベンジルメタクリレート-*c*-*o*-メチルメタクリレート-*h*-エトキシトリエチレングリコールメタクリレート)及びポリ(メタクリル酸-*h*-ベンジルメタクリレート-*h*-エトキシトリエチレングリコールメタクリレート)から選ばれる、請求の範囲1又は2に記載のABCトリブロックポリマー。

13. 請求の範囲12に記載のトリブロックポリマーのアルカリ金属塩。

14. ポリ(2-ジメチルアミノエチルメタクリレート-*c*-*o*-メチルメタクリレート-*h*-2-フェニルエチルメタクリレート-*h*-エトキシトリエチレングリコールメタクリレート)、ポリ(2-ジメチルアミノエチルメタクリレート-*c*-*o*-メチルメタクリレート-*h*-2-フェニルエチルメタクリレート-*c*-*o*-メタクリル酸-*h*-エトキシトリエチレングリコールメタクリレート)及びポリ(2-ジメチルアミノエチ

ルメタクリレート、ニチルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、イソボルニルメタクリレート、ベンジルメタクリレート、1-エトキシ-1-プロピルメタクリレート、グリシジルメタクリレート、2-トリメチルシロキシエチルメタクリレート、2, 2, 2-トリフルオロエチルメタクリレート、4- (テトラヒドロ-2-ピラニルオキシ) ベンジルメタクリレート、チウリルメタクリレート、エトキシトリエチレングリコールメタクリレート、ブトキシエチルメタクリレート、メトキシエトキシエチルメタクリレート、ソルビルメタクリレート、2-アセトキシエチルメタクリレート、3-トリメトキシシリルプロピルメタクリレート、アリルメタクリレート、オクタメタクリレート、メトキシポリエチレングリコールメタクリレート、エトキシエチルメタクリレート、テトラヒドロピラニルメタクリレート、1-ブチルメタクリレート及び2-ジメチルアミノエチルメタクリレートから各々選ばれる、請求の範囲1又は2に記載のABCトリブロックポリマー。

10. ポリ(メタクリル酸-*h*-2-フェニルエチルメタクリレート-*c*-*o*-2-ジメチルアミノエチルメタクリレート-*h*-エトキシトリエチレングリコールメタクリレート)を含んで成る、請求の範囲1又は2に記載のABCトリブロックポリマー。

11. ポリ(メトキシポリエチレングリコールメタクリレート-*h*-2-フェニルエチルメタクリレート-*h*-エトキシトリエチレングリコールメタクリレート)を含んで成る、請求の範囲1又は2に記載のABCトリブロックポリマー。

12. ポリ(メタクリル酸-*h*-2-フェニルエチルメタクリレート-*h*-*o*-*h*-ブチルメタクリレート)、ポリ(メタクリル酸-*h*-2-フェ

ニルメタクリレート-*h*-2-フェニルエチルメタクリレート-*h*-エトキシトリエチレングリコールメタクリレート)から選ばれる、請求の範囲1又は2に記載のABCトリブロックポリマー。

15. 請求の範囲14に記載のトリブロックポリマーの酸塩基。

16. ポリ(メタクリル酸-*h*-*o*-メチルメタクリレート-*h*-2-ジメチルアミノエチルメタクリレート)及びポリ(2-ジメチルアミノエチルメタクリレート-*h*-2-フェニルエチルメタクリレート)-*h*-メタクリル酸から選ばれる、請求の範囲1又は2に記載のABCトリブロックポリマー。

17. 請求の範囲16に記載のトリブロックポリマーのアルカリ金属塩。

18. 請求の範囲16に記載のトリブロックポリマーの酸塩基。

19. 請求の範囲19に記載のトリブロックポリマーのアルカリ金属塩。

## ABCトリブロックメタクリレートポリマー

## 発明の背景

本発明は、少なくとも1つの親水性ブロックと1つの親水性ブロックを有し、3つのブロックの各々の組成が異なっている、線状メタクリルABCトリブロックポリマーを開示する。

各ポリマーブロックの化学的構造が他の2つとは異なる種々のABCトリブロックポリマーが文献に記載されている。一般に、それらはアニオン重合により製造された。当技術分野のABCトリブロックポリマーは、例えば自動車のバンパーの設計において、弾性材料として有用であることが見いだされた。これらのABCトリブロックポリマーのあるものは、親水性ブロックを含むが、これらのどれもメタクリレートのみにより製造されたものではない。

WO 91/00574として1991年1月24日に公開された国際特許PCT/Fr90/00514 (1991年1月16日ヨーロッパ特許出願EP 409429と同一)は、A及びCがアクリル、ビニル芳香族、メタクリル又はマレイミドブロックであることができ、Bはアクリル、ビニル芳香族又はメタクリルブロックでありそしてAとCの少なくとも1つはBブロックのクラスとは異なるクラスから選ばれる、トリブロックABCコポリマーを開示している。かくして、3つのブロックのすべてがメタクリルであることはできない。

本明細書でその内容を記載する代わりに引用してここに挙げる米国特

R. Comeau et al., *Makromol. Chem.*, 1980, 321-329は、"ヒドロキシエチルメチルアクリレートとメチルメタクリレートのDTPA誘導ランダムコポリマーとモノクロール炭素のコンジュゲーション"を述べている。

## 本発明の要約

3つのブロックの各々の組成が異なりそして少なくとも1つの親水性ブロックと少なくとも1つの親水性ブロックを有する線状メタクリルABCトリブロックポリマーが開示される。好ましくは、メタクリルABCトリブロックポリマーの"B"ブロックは、有意な量の"A"及び"C"ブロックの成分を含むしていない。各ブロックは、種々のタイプの官能基、例えば酸又は塩基を有する1種又は1種より多くのモノマーを低レベルで含有しているよい。これらの種々の官能基は、ブロック上の官能基とは異なっているよい。

開示されたメタクリルABCトリブロックポリマーの例は、A及びCブロックが親水性でありそしてBブロックが疎水性であるか、又はBブロックが親水性でありそしてA及びCブロックが疎水性であるものである。他のものは、ブロックの2つ又は3つのすべてが相互に非混和性 (immiscible) なものである。本発明のABCポリマーは、アニオン重合又はグループ転移重合 (group transfer polymerization) のようなリビング重合方法を用いて3種の異なるメタクリレート又はメタクリレートの組み合わせの逐次重合により製造することができる。

## 発明の好ましい形態

アクリルモノマーのグループ転移重合は、特にメタクリレ

特第4,417,034号は、包括的にブロックポリマーを製造するGTP法を包含するが、組成物クレームは"リビング" (リビング) セクター末端) ポリマーであって、本発明の"クエンチド"ブロックポリマーではない。

D. Y. Sogah, W. R. Hertler, O. W. Webster, G. M. Cohen, *Macromolecules* 1987, 20, 1473は、ABCトリブロックポリマー (親水性ブロックを持たない)、ポリ (メチルメタクリレート-*h*-ブチルメタクリレート-*h*-アクリルメタクリレート) を開示している。

G. Reiss, M. Schlienger, S. Marti, *J. Macromol. Sci.-Phys.* 1980, 817, 355は、2つのホモポリマー、ポリ (スチレン) 及びポリ (メチルメタクリレート) 及びABCトリブロックポリマー、ポリ (スチレン-*h*-イソブレン-*h*-2-メチルメタクリレート) の3成分系ブレンドを開示している。

G. S. Fielding-Russell, P. S. Pillai, *Polymer* 1977, 18, 859は、親水性ブロックを有するABCトリブロックポリマー、ポリ (スチレン-*h*-ブタジエン-*h*-2-ビニルピリジン塩酸塩) を開示している。

H. Ohnishi, T. Shimohira, H. Tanisugi, I. Kudo, S. T. Kotaka *Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto Univ.* 1988, 66 (3), 282-296, ABCトリブロックブタジエン-スチレン-4-ビニルピリジン及び酸化塩化したポリマーの物理化学的研究。

ートからABCトリブロックポリマーを製造するための特に有用な方法である。メタクリレートのABCトリブロックポリマーを製造するのにアニオン重合を使用することもできるけれども、アニオン重合は極めて低い温度の制約のため、グループ転移重合 (GTP) よりも商業的に能力が少ない。また、GTP法により許容されるある種の官能基は、アニオン重合中は許容されない。例えば、第一級及び/又は第二級アミン、エポキシド及びアルキルハライドがそうであるがこれらに限定されるものではない。アニオン重合法は、M. Morton, *Anionic Polymerization: Principles and Practices*, Academic Press, New York, 1983及びJ. E. McGrath, 編, "Anionic Polymerization: Kinetics, Mechanism and Synthesis", American Chemical Society, Washington, DC, 1981, ACS Symposium Series No. 160, に記載されている。

本発明のトリブロックポリマーのA、B及びCブロックは、少なくとも3ユニットのモノマーを含有しなければならずしてブロックの各々は線状メタクリルホモポリマー又は線状メタクリルランダムコポリマーであることができる。各ブロックは、ポリマーの総重量の3〜90重量%を含有することができる。

本明細書で記載されたABCトリブロックポリマーの独特且つ有用な性質は、3つのブロックの性質が類似していない場合に達成される。親水性、剛性、ガラス転移温度又は弾性のような性質において、B (中

心)ブロックがA及びC(嫌)ブロックと異なることが特に重要である。かくして、Bブロックはメタクリルコポリマーであることができるが、それは、A及びCブロックのモノマー成分を有意な量含有してはならない。実施例のABCトリブロックポリマーの多くにおいて、ブロックの性質の差異は、例えば、メタクリル酸ブロックを対応するアルカリ金属塩に転化すること又はジメチルアミノエチルメタクリレートブロックを対応する塩酸塩又はリン酸水素塩に転化することにより高めることができる。アルカリ金属塩に転化することができるトリブロックポリマーの例は、ポリ(メタクリル酸-*b*-2-フェニルエチルメタクリレート-*b*-*n*-ブチルメタクリレート)、ポリ(メタクリル酸-*b*-2-フェニルエチルメタクリレート-*b*-エトキシトリエチレングリコールメタクリレート)、ポリ(メタクリル酸-*b*-2-フェニルエチルメタクリレート-*b*-メトキシポリエチレングリコールメタクリレート)及びポリ(メタクリル酸-*c*-*o*-メチルメタクリレート-*b*-2-フェニルエチルメタクリレート-*b*-エトキシトリエチレングリコールメタクリレート)、ポリ(*o*-2-β-ヒドロキシエチルイソブチレート(メトキシポリエチレングリコール400メタクリレート)-*b*-2-フェニルエチルメタクリレート-*b*-エトキシトリエチレングリコールメタクリレート)、ポリ(メタクリル酸-*b*-2-フェニルエチルメタクリレート-*b*-2-ヒドロキシエチルメタクリレート)、ポリ(メタクリル酸-*b*-2-フェニルエチルメタクリレート-*b*-2-エトキシエチルメタクリレート)、ポリ(メタクリル酸-*b*-ベンジルメタクリレート-*c*-*o*-メチルメタクリレート-*b*-エトキシトリエチレングリコールメタクリレート)及びポリ(メタクリル酸-*b*-ベンジルメタクリレート-

リレート、メトキシポリエチレングリコールメタクリレート、エトキシエチルメタクリレート、2-テトラヒドロピラニルメタクリレート(重合の後保護基を除去してメタクリル酸を形成することができる)、*n*-ブチルメタクリレート(重合の後保護基を除去してメタクリル酸を形成することができる)及び2-ジメチルアミノエチルメタクリレートである。

各ブロックは、界面での特定の化学的結合のために、カルボン酸、アミン、アルコール又はエポキシドのような官能基を有する少量のモノマーを含有することができる。(Bブロックに3個のCOOH官能基を有する実施例を参照)。

好ましいトリブロックポリマーには、ポリ(メタクリル酸-*b*-2-フェニルエチルメタクリレート-*c*-2-ジメチルアミノエチルメタクリレート-*b*-エトキシトリエチレングリコールメタクリレート)、ポリ(メトキシポリエチレングリコールメタクリレート-*b*-2-フェニルエチルメタクリレート-*b*-エトキシトリエチレングリコールメタクリレート)、ポリ(メタクリル酸-*b*-メチルメタクリレート-*b*-2-ジメチルアミノエチルメタクリレート)及びポリ(2-ジメチルアミノエチルメタクリレート-*b*-2-フェニルエチルメタクリレート-*b*-メタクリル酸)が含まれる。

本発明のABCトリブロックポリマーは、表面活性に有用である。本発明のABCトリブロックポリマーは、空気-液体界面、固体-固体界面、液体-液体界面及び液体-固体界面で活性であるようにデザインすることができる。例えば、ある種のトリブロックポリマーは、生物学的表面の活性に有用である。ABCトリブロックポリマーは、顔料表面の

*b*-エトキシトリエチレングリコールメタクリレート)である。

ポリ(2-ジメチルアミノエチルメタクリレート-*c*-*o*-メチルメタクリレート-*b*-2-フェニルエチルメタクリレート-*b*-エトキシトリエチレングリコールメタクリレート)、ポリ(3-ジメチルアミノエチルメタクリレート-*c*-*o*-メチルメタクリレート-*b*-2-フェニルエチルメタクリレート-*c*-*o*-メチルメタクリレート-*b*-エトキシトリエチレングリコールメタクリレート)及びポリ(2-ジメチルアミノエチルメタクリレート-*b*-2-フェニルエチルメタクリレート-*b*-エトキシトリエチレングリコールメタクリレート)は、試験によりそれらの塩に転化することができる。

本発明のABCトリブロックポリマーを構成するのに使用することができるモノマーの追加の例は、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、イソボルニルメタクリレート、ベンジルメタクリレート、1-エトキシ-1-プロピルメタクリレート、グリシジルメタクリレート、2-トリメチルシリロキシエチルメタクリレート(重合の後保護基を除去して2-ヒドロキシエチルメタクリレートを形成することができる)、2, 2, 2-トリフルオロエチルメタクリレート、4-(テトラヒドロ-2-ピラニルオキシ)ベンジルメタクリレート、[重合の後保護基を除去して4-ヒドロキシベンジルメタクリレートとすることができる]、ラウリルメタクリレート、エトキシトリエチレングリコールメタクリレート、ブトキシエチルメタクリレート、メトキシエトキシエチルメタクリレート、フルビルメタクリレート、2-アセトキシエチルメタクリレート、3-トリメトキシシリルプロピルメタクリレート、アリルメタクリレート、オクチルメタワ

酸に使用することもでき、それにより安定な分散系が得られる。トリブロックポリマーは、有機媒体、水性媒体、又は水性-有機媒体混合物中の顔料のための優れた分散剤も提供する。かくして、ポリ(メタクリル酸-*b*-2-フェニルエチルメタクリレート-*b*-エトキシトリエチレングリコールメタクリレート)は、水酸化カリウムによりメタクリル酸単位を中和した後、水中又は有機補助剤を含有する水中のカーボンブラックのための優れた分散剤である。本発明の他の種のABCトリブロックポリマーの界面活性は、ポリマーブレンドの相溶化剤及び顔料の分散のための安定化剤としてそれを使用することも可能とする。

#### 実施例

##### 実施例1

ポリ(メタクリル酸[5.6モル%]-*b*-2-フェニルエチルメタクリレート[2.2モル%]-*b*-*n*-ブチルメタクリレート[2.2モル%])の調製

THF 250 ml中の1-メトキシ-1-トリメチルシリロキシ-2-メチル-1-プロペン3.48g(4.04mL, 20ミリモル)、テトラブチルアンモニウムビスセテートヘキサヒドレート(THF中0.04M)1.8mL及びビス(ジメチルアミノ)メチルシラン0.8g(1.0mL, 8ミリモル)の溶液を10分間攪拌した。次いで、2-テトラヒドロピラニルメタクリレート(アルゴン下に塩基性アルミナのカラムに通すことにより精製した)4.4, 5g(43.8mL, 26.1ミリモル)及びビス(ジメチルアミノ)メチルシラン0.8g(1.0mL, 8ミリモル)の混合物を開始した。添加の間、反応混合物の温度は51℃に上昇した。混合物のすべてを添加しそして温度が下がりはじめ

た後、2-フェニルエチルメタクリレート（アルゴン下に塩基性アルミナのカラムに通すことにより精製した）19.6g（19.4mL、103ミリモル）及びビス（ジメチルアミノ）メチルシラン0.8g（1.0mL、6ミリモル）の混合物の添加を開始した。添加中、温度は56℃に上昇した。添加が完了しそして温度が下がり始めたとき、n-ブチルメタクリレート（アルゴン下に塩基性アルミナのカラムに通すことにより精製した）14.7g（16.4mL、103ミリモル）及びビス（ジメチルアミノ）メチルシラン0.8g（1.0mL、6ミリモル）の混合物を添加漏斗から添加した。添加中、温度は57℃に上昇した。<sup>1</sup>H NMRによる溶液のアリケートの分析は、残留モノマーが存在しないことを示した。反応を停止させる（quench）ためにメタノール15mLの添加の後、メタノール中に沈殿させ、続いて減圧下に沈殿を乾燥すると、ポリ（テトラヒドロピラニルメタクリレート【56モル%】-b-2-フェニルエチルメタクリレート【22モル%】-b-n-ブチルメタクリレート【22モル%】）42.8gが得られた。ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）による分析は、 $\overline{M}_n = 4310$ 、 $\overline{M}_w = 4500$ 、 $\overline{M}_w/\overline{M}_n = 1.05$ を示した。ポリマーを真空オーブン内で130℃で20時間加熱して、テトラヒドロピラニルエステル基を分解して、ポリ（メタクリル酸【56モル%】-b-2-フェニルエチルメタクリレート【22モル%】-b-n-ブチルメタクリレート【22モル%】）30gが得られた。<sup>1</sup>H NMRによる生成物の分析は、テトラヒドロピラニルエステルが存在しないことを示した。

#### 実施例2

ル15mLの添加の後、メタノール中に沈殿させ、続いて減圧下に沈殿を乾燥すると、ポリ（テトラヒドロピラニルメタクリレート【56モル%】-b-n-ブチルメタクリレート【22モル%】-b-2-フェニルエチルメタクリレート【22モル%】）41.5gが得られた。GPCによる分析は、 $\overline{M}_n = 4600$ 、 $\overline{M}_w = 4850$ 、 $\overline{M}_w/\overline{M}_n = 1.08$ を示した。ポリマーを真空オーブン内で130℃で20時間加熱して、テトラヒドロピラニルエステル基を分解して、ポリ（メタクリル酸【56モル%】-b-n-ブチルメタクリレート【22モル%】-b-2-フェニルエチルメタクリレート【22モル%】）29gが得られた。<sup>1</sup>H NMRによる生成物の分析は、テトラヒドロピラニルエステルが存在しないことを示した。

#### 実施例3

ポリ（メタクリル酸【57モル%】-b-2-フェニルエチルメタクリレート【13モル%】-b-n-ブチルメタクリレート【30モル%】）の製造

THF 120mL中の1-メトキシ-1-トリメチルシロキシ-2-メチル-1-プロペン1.95g（2.26mL、11.2ミリモル）、テトラブチルアンモニウムジアセテートヘキサハイドレート（THF中0.04M）0.5mL及びビス（ジメチルアミノ）メチルシラン0.8g（1.0mL、6ミリモル）の溶液を10分間放置した。次いで、n-ブチルメタクリレート（アルゴン下に塩基性アルミナのカラムに通すことにより精製した）11.1g（12.4mL、78ミリモル）及びビス（ジメチルアミノ）メチルシラン0.8g（1.0mL、6ミリモル）の混合物を添加漏斗から添加した。添加中、反応混合物の温度は

ポリ（メタクリル酸【56モル%】-b-n-ブチルメタクリレート【22モル%】-b-2-フェニルエチルメタクリレート【22モル%】）の製造

THF 250mL中の1-メトキシ-1-トリメチルシロキシ-2-メチル-1-プロペン3.53g（4.1mL、20ミリモル）、テトラブチルアンモニウムジアセテートヘキサハイドレート（THF中0.04M）1.0mL及びビス（ジメチルアミノ）メチルシラン0.8g（1.0mL、6ミリモル）の溶液を10分間放置した。次いで、2-テトラヒドロピラニルメタクリレート（アルゴン下に塩基性アルミナのカラムに通すことにより精製した）44.5g（43.6mL、201ミリモル）及びビス（ジメチルアミノ）メチルシラン0.8g（1.0mL、6ミリモル）の混合物を開始した。添加の間、反応混合物の温度は50℃に上昇した。混合物のすべてを添加しそして温度が下がり始めた後、n-ブチルメタクリレート（アルゴン下に塩基性アルミナのカラムに通すことにより精製した）14.7g（16.4mL、103ミリモル）及びビス（ジメチルアミノ）メチルシラン0.8g（1.0mL、6ミリモル）の混合物を添加漏斗から添加した。添加中、温度は49℃から57℃に上昇した。添加が完了しそして温度が下がり始めると、2-フェニルエチルメタクリレート（アルゴン下に塩基性アルミナのカラムに通すことにより精製した）19.6g（19.4mL、103ミリモル）及びビス（ジメチルアミノ）メチルシラン0.8g（1.0mL、6ミリモル）の混合物の添加を開始した。添加中、温度は54℃から57℃に上昇した。<sup>1</sup>H NMRによる溶液のアリケートの分析は、残留モノマーが存在しないことを示した。反応を停止させるためにメタノール

38℃に上昇した。混合物のすべてを添加しそして温度が下がり始めた後、2-フェニルエチルメタクリレート（アルゴン下に塩基性アルミナのカラムに通すことにより精製した）6.4g（6.3mL、33ミリモル）及びビス（ジメチルアミノ）メチルシラン0.8g（1.0mL、6ミリモル）の混合物の添加を開始した。添加中、温度は36.5℃から41℃に上昇した。添加が完了しそして温度が下がり始めたとき、2-テトラヒドロピラニルメタクリレート（アルゴン下に塩基性アルミナのカラムに通すことにより精製した）24.7g（24.2mL、145ミリモル）及びビス（ジメチルアミノ）メチルシラン0.8g（1.0mL、6ミリモル）の混合物を開始した。添加の間、温度は40℃から59℃に上昇した。<sup>1</sup>H NMRによる溶液のアリケートの分析は、残留モノマーが存在しないことを示した。反応を停止させるためにメタノール15mLの添加の後、メタノール中に沈殿させ、続いて減圧下に沈殿を乾燥すると、ポリ（テトラヒドロピラニルメタクリレート【57モル%】-b-2-フェニルエチルメタクリレート【13モル%】-b-n-ブチルメタクリレート【30モル%】）34.7gが得られた。ポリマーを真空オーブン内で138℃で2.5日間加熱して、テトラヒドロピラニルエステル基を分解して、ポリ（メタクリル酸【57モル%】-b-2-フェニルエチルメタクリレート【13モル%】-b-n-ブチルメタクリレート【30モル%】）23.7gが得られた。<sup>1</sup>H NMRによる生成物の分析は、テトラヒドロピラニルエステルが存在しないことを示した。

#### 実施例4

ポリ（メタクリル酸【57モル%】-b-2-フェニルエチルメタ

リレート [2.5モル%] -b-エトキシトリエチレングリコールメタクリレート [1.7モル%] の製造

THF 40 mL 中の 1-メトキシ-1-トリメチルシロキシ-2-メチル-1-プロペン 2.96 g (3.43 mL, 1.7 ミリモル) 及びテトラブチルアンモニウムジアセテートヘキサハイドレート (THF 中の 0.04 M) 0.5 mL の溶液に、トリメチルシリルメタクリレート 3.5.0 g (3.9.7 mL, 2.81 ミリモル) を添加した。添加の間、反応混合物の温度はゆっくりと 33°C に上昇した。重合の速度を増加させるために、追加のテトラブチルアンモニウムジアセテートヘキサハイドレート (THF 中 0.04 M) 0.5 mL を加えた。モノマーのすべてを添加した後、1 時間の間に温度は温度はゆっくりと 47°C に上昇した。温度が下がり始めると、2-フェニルエチルメタクリレート (アルゴン下に塩基性アルミナのカラムに通すことにより精製した) 1.9.4 g (1.9.2 mL, 1.02 ミリモル) の添加を開始した。追加のテトラブチルアンモニウムジアセテートヘキサハイドレート (THF 中 0.04 M) 0.25 mL を加えた。添加の間、温度は 42°C から 44°C に上昇した。添加が完了して温度が下がり始めると、テトラブチルアンモニウムジアセテートヘキサハイドレート (THF 中 0.04 M) 0.25 mL を加え、そしてエトキシトリエチレングリコールメタクリレート (ペンシルバニア州、ワリントンのポリサイエンス・インコーポレーテッドより入手し、アルゴン下に塩基性アルミナのカラムに通すことにより精製した) 1.6.7 g (1.6.7 mL, 6.7.8 ミリモル) を添加漏斗から添加した。わずかの温度変化が観測されたので、追加のテトラブチルアンモニウムジアセテートヘキサハイドレート (THF 中 0.04

1.7.7 g (1.9.0 mL, 1.13 ミリモル) 及びメチルメタクリレート (アルゴン下に塩基性アルミナのカラムに通すことにより精製した) 7.5 g (8.0 mL, 7.4.8 ミリモル) の混合物を添加した。添加の間、反応混合物の温度は 28°C から 38°C に上昇した。モノマーのすべてを添加した後、温度は下がり始めた。温度が 35°C に下がったとき、2-フェニルエチルメタクリレート (アルゴン下に塩基性アルミナのカラムに通すことにより精製した) 2.2.8 g (2.2.6 mL, 1.20 ミリモル) の添加を開始した。追加のテトラブチルアンモニウムジアセテートヘキサハイドレート (THF 中 0.04 M) 0.2 mL を加えた。添加の間、温度は 35°C から 40°C に上昇した。添加が完了して温度が下がり始めると、テトラブチルアンモニウムジアセテートヘキサハイドレート (THF 中 0.04 M) 0.2 mL を加え、そしてエトキシトリエチレングリコールメタクリレート (アルゴン下に塩基性アルミナのカラムに通すことにより精製した) 1.4.8 g (6.0.1 ミリモル) を添加漏斗から添加した。<sup>1</sup>H NMR による溶液のアリケートの分析は、残留モノマーが存在しないことを示した。溶液を減圧下に回転蒸発器で濃縮させた。残留ポリマーを真空オープン内で 80°C で 4 時間乾燥して、ポリ (ジメチルアミノエチルメタクリレート [30.7モル%] -c-o-メチルメタクリレート [20.3モル%] -b-2-フェニルエチルメタクリレート [32.6モル%] -b-エトキシトリエチレングリコールメタクリレート [16.3モル%]) 6.4 g を得た。

実施例 6

ポリ (メタクリル酸 [2.5モル%] -b-2-フェニルエチルメタクリレート [5.0モル%] -b-エトキシトリエチレングリコールメタ

クリレート [2.5モル%]) の製造

THF 50 mL 及びジクロロ酢酸の水性メタノール中の 0.5 重量% 溶液 (ジクロロ酢酸 7.5 mL、メタノール 103.0 mL 及び水 47.0 mL から製造した) 7.0 mL を加えた。得られる混合物を 4 時間濃縮して減圧下に回転蒸発器で濃縮させた。残留ポリマーを真空オープン内で 80°C で 4 時間乾燥して、ポリ (メタクリル酸 [5.7モル%] -b-2-フェニルエチルメタクリレート [2.5モル%] -b-エトキシトリエチレングリコールメタクリレート [1.7モル%]) 4.6.5 g を得た。生成物の <sup>1</sup>H NMR 分析はトリメチルシリルエチル基が残っていないことを示した。

実施例 5

ポリ (ジメチルアミノエチルメタクリレート [30.7モル%] -c-o-メチルメタクリレート [20.3モル%] -b-2-フェニルエチルメタクリレート [32.6モル%] -b-エトキシトリエチレングリコールメタクリレート [16.3モル%]) の製造

THF 120 mL 中の 1-メトキシ-1-トリメチルシロキシ-2-メチル-1-プロペン 2.61 g (3.03 mL, 1.5 ミリモル) 及びテトラブチルアンモニウムジアセテートヘキサハイドレート (THF 中の 0.04 M) 0.2 mL の溶液に、ジメチルアミノエチルメタクリレート (アルゴン下に塩基性アルミナのカラムに通すことにより精製した)

リレート [2.5モル%] の製造

THF 30 mL 中の 1-メトキシ-1-トリメチルシロキシ-2-メチル-1-プロペン 3.48 g (4.04 mL, 2.0 ミリモル) 及びテトラブチルアンモニウムジアセテートヘキサハイドレート (THF 中の 0.04 M) 0.2 mL の溶液に、トリメチルシリルメタクリレート 1.5.9 g (1.8 mL, 1.00 ミリモル) を添加した。添加の間、反応混合物の温度はゆっくりと 33°C に上昇し、その間にテトラブチルアンモニウムジアセテートヘキサハイドレート (THF 中 0.04 M) 0.2 mL を 4 回加えた。モノマーのすべてを添加した後温度は 44°C に上昇し続けた。温度が下がり始めると、THF 50 mL を加えて 2-フェニルエチルメタクリレート (アルゴン下に塩基性アルミナのカラムに通すことにより精製した) 3.8.1 g (3.7.7 mL, 2.00 ミリモル) の添加を開始した。添加が完了して温度が下がり始めると、エトキシトリエチレングリコールメタクリレート (アルゴン下に塩基性アルミナのカラムに通すことにより精製した) 2.4.8 g (2.4.6 mL, 1.00 ミリモル) を添加漏斗から添加した。<sup>1</sup>H NMR による溶液のアリケートの分析は、残留モノマーが存在しないことを示した。ポリ (トリメチルシリルメタクリレート [2.5モル%] -b-2-フェニルエチルメタクリレート [5.0モル%] -b-エトキシトリエチレングリコールメタクリレート [2.5モル%]) の溶液を、メタノール性テトラブチルアンモニウムフルオリドと共に 12 時間濃縮させた。減圧下に回転蒸発器で濃縮させた後、残留ポリマーを真空オープン内で 80°C で 4 時間乾燥して、ポリ (メタクリル酸 [2.5モル%] -b-2-フェニルエチルメタクリレート [5.0モル%] -b-エトキシトリエチレングリ

グリコールメタクリレート〔25モル%〕〕58gを得た。生成物の<sup>1</sup>H-NMR分析はトリメチルシリルエステル基が残っていないことを示した。

実施例6の方法に従って製造された追加のABCトリブロックポリマーには、下記のものが含まれる。

ポリ(ω-2-β-ヒドロキシエチルイソブチレート(メトキシポリエチレングリコール480メタクリレート〔41、7モル%〕-b-2-フェニルエチルメタクリレート〔41、7モル%〕-b-エトキシトリエチレングリコールメタクリレート〔16、6モル%〕)。ヒドロキシエチルイソブチレート末端基は、開始剤1-トリメチルシロキシ-1-(2-トリメチルシロキシエチル)-2-メチル-1-プロパンを使用し、残いてメタノールにより保護基を除去することにより導入された。

ポリ(メタクリル酸〔48モル%〕-b-2-フェニルエチルメタクリレート〔37モル%〕-b-2-β-ヒドロキシエチルメタクリレート〔15モル%〕)。〔2-β-ヒドロキシエチルメタクリレートは保護されたモノマー、2-トリメチルシロキシエチルメタクリレートとして重合された。〕

ポリ(メタクリル酸〔48モル%〕-b-2-フェニルエチルメタクリレート〔37モル%〕-b-2-エトキシエチルメタクリレート〔15モル%〕。

ポリ(メタクリル酸〔41、9モル%〕-b-ベンジルメタクリレート〔22、6モル%〕-c-メチルメタクリレート〔22、6モル%〕-b-エトキシトリエチレングリコールメタクリレート〔12、9モル

添加した後、温度は下がり始めた。温度が39℃に下がったとき、2-フェニルエチルメタクリレート(アルゴン下に塩基性アルミナのカラムに通すことにより精製した)14、1g(14、2mL、75ミリモル)及びトリメチルシリルメタクリレート7、1g(8、1mL、45ミリモル)の添加を開始した。追加のテトラブチルアンモニウムジアセテートヘキサハイドレート(THF中0、04M)2mLを、添加期間中8回に分けて加えた。添加が完了しそして温度が下がり始めると、エトキシトリエチレングリコールメタクリレート(アルゴン下に塩基性アルミナのカラムに通すことにより精製した)14、8g(14、8mL、90、1ミリモル)を添加漏斗から添加した。わずかの温度変化が観られたので、追加のテトラブチルアンモニウムジアセテートヘキサハイドレート(THF中0、04M)0、6mLを3回に分けて加えて重合の完了を確認した。<sup>1</sup>Hnmrによる溶液のアリケートの分析は、残留モノマーが存在しないことを示した。ポリ(ジメチルアミノエチルメタクリレート〔30、7モル%〕-c-メチルメタクリレート〔20、3モル%〕-b-2-フェニルエチルメタクリレート〔20、3モル%〕-c-2-トリメチルシリルメタクリレート〔12、3モル%〕-b-エトキシトリエチレングリコールメタクリレート〔16、3モル%〕)の粘性溶液に、THF50mL及びジクロロ酢酸0、02g(0、05ミリモル)を含むメタノール11mLを加えた。得られる混合物を4時間遠心しそして減圧下に回転蒸発器で蒸発させた。残留ポリマーを真空オーブン内で80℃で48時間乾燥して、ポリ(ジメチルアミノエチルメタクリレート〔30、7モル%〕-c-メチルメタクリレート〔20、3モル%〕-b-2-フェニルエチルメタクリレート〔20、

3モル%〕)。

ポリ(メタクリル酸〔48モル%〕-b-ベンジルメタクリレート〔37モル%〕-b-エトキシトリエチレングリコールメタクリレート〔15モル%〕)。

ポリ(2-ジメチルアミノエチルメタクリレート〔33、3モル%〕-b-2-フェニルエチルメタクリレート〔33、3モル%〕-b-メタクリル酸〔33、3モル%〕)。

#### 実施例7

ポリ(ジメチルアミノエチルメタクリレート〔30、7モル%〕-c-メチルメタクリレート〔20、3モル%〕-b-2-フェニルエチルメタクリレート〔20、3モル%〕-c-メチルメタクリル酸〔12、3モル%〕-b-エトキシトリエチレングリコールメタクリレート〔16、3モル%〕)。

THF60mL中の1-メトキシ-1-トリメチルシロキシ-2-メチル-1-プロパン2、61g(8、03mL、15ミリモル)及びテトラブチルアンモニウムジアセテートヘキサハイドレート(THF中の0、04M)0、2mLの溶液に、ジメチルアミノエチルメタクリレート(アルゴン下に塩基性アルミナのカラムに通すことにより精製した)17、7g(18、0mL、113ミリモル)及びメチルメタクリレート(アルゴン下に塩基性アルミナのカラムに通すことにより精製した)7、5g(8、0mL、74、8ミリモル)の混合物を添加した。添加の間、反応混合物の温度は28℃から38℃に上昇した。テトラブチルアンモニウムジアセテートヘキサハイドレート(THF中0、04M)0、2mLを加えると、温度は42℃に上昇した。モノマーのすべてを

3モル%〕-c-メチルメタクリル酸〔12、3モル%〕-b-エトキシトリエチレングリコールメタクリレート〔16、3モル%〕)58gを得た。生成物の<sup>1</sup>H-NMR分析は、トリメチルシリルエステル基が残っていないことを示した。

#### 実施例8

ポリ(ジメチルアミノエチルメタクリレート〔28、3モル%〕-c-メチルメタクリレート〔18、3モル%〕-b-2-フェニルエチルメタクリレート〔37、8モル%〕-b-エトキシトリエチレングリコールメタクリレート〔15、1モル%〕)。

THF400mL中の1-メトキシ-1-トリメチルシロキシ-2-メチル-1-プロパン15、7g(18、2mL、90、2ミリモル)及びテトラブチルアンモニウムジアセテート(プロピレンカーボネート中0、1M)0、3mLの溶液に、ジメチルアミノエチルメタクリレート(アルゴン下に塩基性アルミナのカラムに通すことにより精製した)186g(114mL、677ミリモル)及びメチルメタクリレート(アルゴン下に塩基性アルミナのカラムに通すことにより精製した)45g(48、1mL、450ミリモル)の混合物を添加した。モノマーのすべてを添加しそして温度が下がり始めた後、2-フェニルエチルメタクリレート(アルゴン下に塩基性アルミナのカラムに通すことにより精製した)172g(170mL、903ミリモル)の添加を開始した。添加が完了しそして温度が下がり始めると、エトキシトリエチレングリコールメタクリレート(アルゴン下に塩基性アルミナのカラムに通すことにより精製した)88、7g(88、7mL、360ミリモル)を添加漏斗から添加した。<sup>1</sup>Hnmrによる溶液のアリケートの分析は、

残留モノマーが存在しないことを示した。熔体を真空中で乾燥させて、ポリ〔ジメチルアミノエチルメタクリレート〔28、3モル%〕-*co*-*o*-フェニルメタクリレート〔18、8モル%〕-*h*-2-フェニルエチルメタクリレート〔378モル%〕-*h*-エトキシトリエチレングリコールメタクリレート〔15、1モル%〕〕456gを得た。GPC:  $\bar{M}_n = 6240$ 、 $\bar{M}_w = 7770$ 、 $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 1.24$ 。

#### 実施例9

ポリ〔メタクリル酸〔48モル%〕-*h*-2-フェニルエチルメタクリレート〔37モル%〕-*h*-エトキシトリエチレングリコールメタクリレート〔15モル%〕〕の製造

THF 300 mL中の1-メトキシ-1-トリメチルシロキシ-2-メチル-1-プロペン 22.6g (26、2 mL、130ミリモル) 及びテトラブチルアンモニウムビアセテート（プロピレンカーボネート中の0.1M）0.1 mLの溶液に、トリメチルシリルメタクリレート 258g (504 mL、1.58ミリモル) を添加した。添加の間、反応混合物の温度はゆっくりと50℃に上昇した。重合の速度を増加させるために、テトラブチルアンモニウムビアセテート（プロピレンカーボネート中の0.1M）1.5 mLを7回に分けて加えた。モノマーのすべてを加えた後、温度は下がり始め、そして溶液を浴により30℃に冷却した。2-フェニルエチルメタクリレート（アルゴン下に塩基性アルミナのカラムに通すことにより精製した）248g (245 mL、1.3モル) の添加を開始した。添加のテトラブチルアンモニウムビアセテート（プロピレンカーボネート中の0.1M）0.6 mLを加えた。添加の間、温度は48℃に上昇した。添加が完了しそして温度が下がり始めると、

メチル-1-プロペン 1.57g (1.82 mL、9.92ミリモル) 及びテトラブチルアンモニウムビアセテート（プロピレンカーボネート中の0.1M）0.2 mLの溶液に、ジメチルアミノエチルメタクリレート（アルゴン下に塩基性アルミナのカラムに通すことにより精製した）5.7g (6、1 mL、36、2ミリモル) を添加した。モノマーのすべてを加えそして温度が下がり始めた後、2-フェニルエチルメタクリレート（アルゴン下に塩基性アルミナのカラムに通すことにより精製した）17.2g (17 mL、90、25モル) の添加を開始した。添加が完了しそして温度が下がり始めると、エトキシトリエチレングリコールメタクリレート（アルゴン下に塩基性アルミナのカラムに通すことにより精製した）28.8g (28.8 mL、116、9ミリモル) を添加漏斗から添加した。<sup>1</sup>H NMRによる溶液のアリョートの分析は、残留モノマーが存在しないことを示した。熔体を減圧下に濃縮して、ポリ〔ジメチルアミノエチルメタクリレート〔14、9モル%〕-*h*-2-フェニルエチルメタクリレート〔37、1モル%〕-*h*-エトキシトリエチレングリコールメタクリレート〔48モル%〕〕の70、35% 固体の熔体54gを得た。

#### 実施例11

ポリ-*co*-2-*g*-ヒドロキシエチルイソブチレート〔メトキシポリエチレングリコールメタクリレート400〔36、3モル%〕-*h*-2-フェニルエチルメタクリレート-〔45、5モル%〕-*h*-エトキシトリエチレングリコールメタクリレート〔18、2モル%〕〕の製造

THF 50 mL中の1-（2-トリメチルシロキシエトキシ）-1-トリメチルシロキシ-2-メチル-1-プロペン 2.4g (8、69ミ

リモル) 及びテトラブチルアンモニウムビアセテート（プロピレンカーボネート中の0.1M）0.15 mLを加え、そしてエトキシトリエチレングリコールメタクリレート（アルゴン下に塩基性アルミナのカラムに通すことにより精製した）128g (128 mL、0.52モル) を添加漏斗から添加した。僅かな温度変化が観られたので、過剰のテトラブチルアンモニウムビアセテート（プロピレンカーボネート中の0.1M）0.15 mLを加えて重合の完了を確認した。<sup>1</sup>H NMRによる溶液のアリョートの分析は、残留モノマーが存在しないことを示した。ポリ〔トリメチルシリルメタクリレート〔48モル%〕-*h*-2-フェニルエチルメタクリレート〔37モル%〕-*h*-エトキシトリエチレングリコールメタクリレート〔15モル%〕〕の溶液に、メタノール中の0.03Mテトラブチルアンモニウムフルオリドトリハイドレート 350 mLを加えた。得られる混合物を16時間濃縮しそして減圧下回転蒸発器で蒸発させた。残留モノマーを真空オーブ中で48時間乾燥して、ポリ〔メタクリル酸〔48モル%〕-*h*-2-フェニルエチルメタクリレート〔37モル%〕-*h*-エトキシトリエチレングリコールメタクリレート〔15モル%〕〕515gを得た。生成物の<sup>1</sup>H NMR分析はトリメチルシリルエステル基が残っていないことを示した。

#### 実施例10

ポリ〔ジメチルアミノエチルメタクリレート〔14、9モル%〕-*h*-2-フェニルエチルメタクリレート〔37、1モル%〕-*h*-エトキシトリエチレングリコールメタクリレート〔48モル%〕〕

THF 150 mL中の1-メトキシ-1-トリメチルシロキシ-2-

メチル-1-プロペン 1.57g (1.82 mL、9.92ミリモル) 及びテトラブチルアンモニウムビアセテート（プロピレンカーボネート中の0.1M）1.8 mLの溶液に、メトキシポリエチレングリコール400メタクリレート（ベンシルパニア州、ワーリントンのポリサイエンズ、インコーポレーテッドから入手し、7日間4えふるい上に貯蔵した）31.99g (68、35ミリモル) を添加した。添加の間、温度は40、8℃に上昇した。温度が27、1℃に落ちたとき、2-フェニルエチルメタクリレート（塩基性アルミナのカラムに通すことにより精製した）19.13g (86、17ミリモル) の添加を開始した。添加の間、温度は59、9℃に上昇した。温度が31、9℃に落ちたとき、エトキシトリエチレングリコールメタクリレート（4えふるい上に7日間貯蔵した）8.59g (34、25ミリモル) の添加を開始した。添加の間、温度は41、9℃に上昇した。<sup>1</sup>H NMRによる溶液のアリョートの分析は、残留モノマーが存在しないことを示した。

ポリ-*co*-2-*g*-ヒドロキシエチルイソブチレート（メトキシポリエチレングリコールメタクリレート400〔36、3モル%〕-*h*-2-フェニルエチルメタクリレート〔45、5モル%〕-*h*-エトキシトリエチレングリコールメタクリレート〔18、2モル%〕）をヘキサンからの沈殿により単離し、次いで真空オーブ中で50℃で72時間乾燥して、生成物37、74gを得た。

#### 実施例12

ポリ〔メタクリル酸〔48モル%〕-*h*-2-フェニルエチルメタクリレート〔50モル%〕-*co*-2-ジメチルアミノエチルメタクリレート〔7モル%〕-*h*-エトキシトリエチレングリコールメタクリレート〔15モル%〕〕の製造

THF 40 mL 中の 1-メトキシ-1-トリメチルシリロキシ-2-メチル-1-プロペン 2.52 g (2.93 mL, 14.5 ミリモル) 及びテトラブチルアンモニウムピオセチート (プロピレンカーボネート中 0.1 M) 0.5 mL の溶液に、トリメチルシリルメタクリレート (アルゴン下に塩基性アルミナのカラムに通すことにより精製した) 29.8 g (33.7 mL, 188 ミリモル) を添加した。添加の間、反応混合物の温度は 26℃ から 32℃ に上昇した。追加の触媒溶液 0.5 mL を加えると、温度は 50℃ に上昇した。温度が 36℃ に下がったとき、2-フェニルエチルメタクリレート (アルゴン下に塩基性アルミナのカラムに通すことにより精製した) 22.0 g (21.8 mL, 116 ミリモル) 及び 2-ジメチルアミノエチルメタクリレート (蒸留により精製した) 4.6 g (4.9 mL, 29 ミリモル) の混合物の添加を開始した。追加の触媒溶液 0.5 mL を加えて温度は 34℃ から 36℃ にゆっくりと上昇した。30 分の間に、温度は 30℃ に下がった。次いで、エトキシトリエチレンジリコールメタクリレート (アルゴン下に塩基性アルミナのカラムに通すことにより精製した) 14.5 g (14.5 mL, 56.2 ミリモル) を添加剤斗から滴加した。追加の触媒溶液 0.5 mL を加えて 40 分の間に温度は 32℃ に上昇し、次いで室温に下がった。<sup>1</sup>H nmr による溶液のアリクエートの分析は、残留モノマーが存在しないことを示した。ポリ (トリメチルシリルメタクリレート [48 モル%] -b- 2-フェニルエチルメタクリレート [30 モル%] -c-o- 2-ジメチルアミノエチルメタクリレート [7 モル%] -b- エトキシトリエチレンジリコールメタクリレート [15 モル%]) の溶液を、0.03 M メタノール性テトラブチルアンモニウムフルオラ

イド 45 mL で処理しそして 8 時間加熱還流した。溶液を減圧下に回転蒸発器で蒸発させた。残留ポリマーを真空オーブン内で 24 時間乾燥して、ポリ (メタクリル酸 [48 モル%] -b- 2-フェニルエチルメタクリレート [30 モル%] -c-o- 2-ジメチルアミノエチルメタクリレート [7 モル%] -b- エトキシトリエチレンジリコールメタクリレート [15 モル%]) 59 g を得た。生成物の <sup>1</sup>H NMR 分析はトリメチルシリルエステル基が残っていないことを示した。

#### 実施例 13

ポリ (ジメチルアミノエチルメタクリレート [28.3 モル%] -c-o- 2-フェニルメタクリレート [18.8 モル%] -b- 2-フェニルエチルメタクリレート [37.8 モル%] -b- エトキシトリエチレンジリコールメタクリレート [15.1 モル%]) を使用する顔料分散液の製造

下記の手順により黒色顔料分散液を製造した。

成分	量 (重量部)
FW18、カーボンブラック	40.0
顔料 (デグサ社、07041)	
ニュージャージー州、アレンドル)	
実施例 8 で得られたポリマー	133.3
(15% 溶液、リン酸で中和した)	
脱イオン水	226.7
合計	400.0

上記の成分を、塊 (lumps) 又は乾燥した高凝集体 (dry clumps) が足られなくなるまで機械的攪拌によりプラスチックビーカー

中で予備混合した。混合物を、ミクロ分散化器 (マサチューセッツ州ウサマのミクロフレイディックス社) において約 10,000 psi の液体圧下に相互作用室に 5 回通すことにより分散させた。得られる顔料分散液は、10% の顔料濃度を有しており、ブルックハーベン B1-90 粒径測定器 (particle size) により決定して 117 nm の平均粒径 (average particle size) を有していた。最終 pH は 4.0 であった。

#### 実施例 14

ポリ (メタクリル酸 [48 モル%] -b- 2-フェニルエチルメタクリレート [37.8 モル%] -b- エトキシトリエチレンジリコールメタクリレート [15.1 モル%]) を使用する顔料分散液の製造

下記の手順により黒色顔料分散液を製造した。

成分	量 (重量部)
FW18、カーボンブラック	200
顔料 (デグサ社、07041)	
ニュージャージー州、アレンドル)	
実施例 8 で得られたポリマー	133.3
(10% 溶液、	
10% 溶液、KOH で 80% 中和した)	1,000
脱イオン水	800
合計	2,000

上記の成分を予備混合しそして実施例 11 に記載の如くして分散させて、ブルックハーベン B1-90 粒径測定器により決定して 114 nm の平均粒径を有する 10% 顔料濃度溶液を得た。最終 pH は 7.57 であった。

た。

本発明の精神及び範囲から逸脱することなく、多くの異なる態様が実施されるので、本発明は開示された特定の態様に限定されるものではなく、請求の範囲によって定められるものであることを理解されるべきである。

国際調査報告

PCT/US 93/01277

1. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER	
Inventive activity relating to the subject matter of the present invention, as defined in Article 1(2) of the Paris Convention for the Protection of Industrial Property, and in Article 1(2) of the European Patent Convention, and in Article 1(2) of the Japanese Patent Law.	
Int. Cl. - N. (ECLA) 22/01/93; C04B 27/02	
2. FIELD OF INVENTION	
Inventive activity relating to the subject matter of the present invention, as defined in Article 1(2) of the Paris Convention for the Protection of Industrial Property, and in Article 1(2) of the European Patent Convention, and in Article 1(2) of the Japanese Patent Law.	
Int. Cl. - S	C04B
3. PRIOR ART	
Prior art known to the applicant at the time of filing the present application, as defined in Article 1(2) of the Paris Convention for the Protection of Industrial Property, and in Article 1(2) of the European Patent Convention, and in Article 1(2) of the Japanese Patent Law.	
4. CLAIMS	
A. EP A. 0 400 429 (COROLLARY 2A) 16 January 1993 as in the application see page 6, line 5 - line 10; claim 1	
A. EP A. 0 462 804 (ATTORNEY) 21 August 1993 see page 6, line 1-3	
5. SUMMARY OF THE INVENTION	
The present invention relates to a method for the production of a material having a high strength and a high modulus of elasticity, and to a material having a high strength and a high modulus of elasticity.	
6. BRIEF DESCRIPTION OF THE DRAWINGS	
The drawings show the present invention in a schematic manner.	
7. DETAILED DESCRIPTION OF THE INVENTION	
The present invention relates to a method for the production of a material having a high strength and a high modulus of elasticity, and to a material having a high strength and a high modulus of elasticity.	
8. INDUSTRIAL APPLICABILITY	
The present invention is applicable to the production of a material having a high strength and a high modulus of elasticity, and to a material having a high strength and a high modulus of elasticity.	
9. REFERENCES	
10. OTHER MATTER	

国際調査報告

US 9301277  
SA 7041R

This document contains information relating to the subject matter of the present invention, as defined in Article 1(2) of the Paris Convention for the Protection of Industrial Property, and in Article 1(2) of the European Patent Convention, and in Article 1(2) of the Japanese Patent Law. The information is intended to be used by the applicant for the purpose of filing a patent application in the United States of America.

Class. No.	Pub. No.	Pub. Date	Pub. Date
EP-A-0400429	15-01-93	FR-A-2618401	11-01-91
		FR-A-2655048	21-01-91
		CA-A-2053415	11-01-91
		WO-A-9100876	28-01-91
		CA-A-2013683	28-01-91
		EP-A-0430769	03-02-91
		JP-A-9196711	23-02-91
EP-A-0442804	21-08-91	WO-A-9112184	22-08-91

For more details, see the text of the present invention, as defined in Article 1(2) of the Paris Convention for the Protection of Industrial Property, and in Article 1(2) of the European Patent Convention, and in Article 1(2) of the Japanese Patent Law.

フロントページの続き

(72)発明者 マ、シヨウワフワ

アメリカ合衆国ペンシルベニア州19317チ  
ヤズフォード・コンステイテューションド  
ライブ29